

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

---

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217511

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

---

(51)Int.Cl. C08L101/02  
B01J 39/18  
C08J 3/20  
C08K 3/00

---

(21)Application number : 10-023438

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1998

(72)Inventor : SUZUTA MASAYOSHI  
SEKINE NORIMASA  
KIMURA KATSUHIKO

---

**(54) COMPOSITE MATERIAL COMPRISING POLYMER AND INORGANIC COMPOUND  
AND ITS PRODUCTION**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composite material comprising an inorganic compound and a polymer having functions such as transparency, UV light absorbability and high impact resistance, and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** This composite material comprising a polymer and an inorganic compound is produced by dispersing an inorganic compound B having a particle diameter satisfying a range of 5-400 nm in a polymeric compound A obtained by adding a vinylic monomer having one or more ion exchange groups comprising one or more kinds of a sulfonic group, a carboxyl group and a phenolic hydroxyl group to a resin comprising a polyolefin resin, a polyvinyl resin or their copolymer.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 12.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

---

**Partial English Translation of JP11217511A**

Page (2) left column, line 1 to right column, line 16

[Scope of claims for Patent]

[Claim 1] A composite composed of a polymer and a inorganic compound characterized by dispersing the inorganic compound B satisfying a range of 5 or 400nm in particle diameter in a polymer A obtained by adding a vinyl monomer having an ion exchange group to a resin selected from an polyolefin resins, a polyvinyl resins, or a copolymer thereof.

[Claim 2] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to claim 1, wherein the ion exchange group is at least one selected from a sulfonic group, a carboxyl group, and phenol type hydroxyl group.

[Claim 3] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to claim 1 or 2, wherein the resin A contains 0.1 to 50wt% of the vinyl monomer having an ion exchange group.

[Claim 4] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to claim 1 or 2, wherein the vinyl monomer having the ion exchange group added to the resin A is a styrene derivative which an aliphatic unsaturated carboxylic acid, a sulfonic group, a carboxyl group, or a hydroxyl group is introduced.

[Claim 5] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to any one of claims 1 to 3, wherein the inorganic compound B is a zinc oxide or a calcium carbonate.

[Claim 6] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to any one of claims 1 to 5, wherein the added amount of the inorganic compound B is 0.05 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of a resin containing at least the polymer A.

[Claim 7] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to any one of claims 1 to 6, wherein 50 parts by weight or less of the composite composed of the polymer and the inorganic compound of claim 1 is blended with 100 parts by weight of a polymer compound C composed of at least one of a polyolefin resin, polyvinyl resin or a copolymer thereof.

[Claim 8] The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to any one of claims 1 to 7, wherein the polyolefin resin, polyvinyl resin or a copolymer thereof is obtained by polymerizing one monomer or monomers of any combination selected from an olefin having 2 to 8 carbon numbers, styrene, acrylonitrile, an acrylic acid, a methacrylic acid, an acrylic ester, a methacrylic ester, vinyl acetate, and vinyl alcohol.

In the composite composed of a polymer and a inorganic compound according to any one of claims 1 to 3, The composite composed of a polymer and a inorganic compound according to any one of claims 1 to 7, wherein the polyolefin resin, polyvinyl resin or a copolymer thereof is obtained by polymerizing one monomer

or monomers of any combination selected from an olefin having 2 to 8 carbon numbers, styrene, acrylonitrile, an acrylic acid, a methacrylic acid, an acrylic ester, a methacrylic ester, vinyl acetate, and vinyl alcohol.

[Claim 9] A process for producing a composite composed of a polymer and an inorganic compound, which comprises coordinating an inorganic cation to an ion exchange group which is added to the above-mentioned resin A, depositing the inorganic cation by using an anion, and dispersing an inorganic compound B.

[0001]

[Technical Field of The Invention]

The present invention relates to a complex body of a polymer with an inorganic compound, and more specifically, relates to a complex body comprising a polymer and an inorganic compound which can impart functional properties such as transparency, ultraviolet absorbing ability, high impact strength and the like by dispersing an inorganic compound at a range of a particle diameter of 5 to 400nm, to a polymer in which a vinyl monomer having ion-exchanging property such as a sulfonic acid group, a carboxyl group, a phenol-based hydroxy group or the like was added to a resin consisting of a polyolefin resin, a polyvinyl resin or these copolymers, and a production process thereof.

Page(4), left column, line 4 to right column, line 2

[0019]

As the polymer compound of the present invention consisting of a polyolefin resin, a polyvinyl resin or these copolymers, all kind of resins which can be used as a plastic molded article

can be used, and it includes a polyethylene resin, a polyethylene- $\alpha$ -olefin copolymer, a polypropylene resin, an ethylene-propylene copolymer, an ethylene-propylene-butadiene copolymer, a polystyrene resin, an ethylene-acrylic acid copolymer, an ethylene-methacrylic acid copolymer, an ethylene-vinyl alcohol copolymer, an ethylene-vinyl acetate copolymer and the like.

[0020]

As the vinyl monomer of the present invention having an ion-exchanging group such as a sulfonic acid group, a carboxyl group, a phenol-based hydroxy group or the like, the kind of these ion-exchanging groups is ignored if it is added to the vinyl monomer in any form. Aliphatic unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, isocrotonic acid, maleic acid, itaconic acid and the like, and styrene derivatives such as a sulfonic acid group, a carboxyl group and a hydroxy group are preferable. Since exchange reaction tends to occur in order of a sulfonic acid group, a carboxyl group and a phenol-based hydroxy group for the ion-exchanging property, a sulfonic acid group is preferable in particular, but it is not specifically limited.

[0021]

As a procedure of adding the vinyl monomer having an ion-exchanging group to the polymer compound consisting of a polyolefin resin, a polyvinyl resin or these copolymers, there is a method of copolymerizing the vinyl monomer having an ion-exchanging group with these polymers using procedures carrying out a graft polymerization, a terminal addition

polymerization, a main chain copolymerization and the like. When the graft polymerization is carried out, an azobis-based, an organic peroxide-based and an inorganic peroxide-based catalyst can be added, if necessary. The addition amount of the catalyst varies depending on the addition amount of a vinyl monomer, addition condition and the kind of a catalyst, but 0.01 to 5.00 parts by weight per 100 parts by weight of the polymer compound is added. Further, in case of the polymer compound already containing an ion-exchanging group in the resin, considering the content of acrylic acid, the vinyl monomer having an ion-exchanging group can be further added, if necessary.

[0022]

The weight fraction of the vinyl monomer having an ion-exchanging group which is added to the polymer compound is not specifically limited, and appropriately selected depending on its uses. The addition amount of the vinyl monomer differs depending on a procedure of modifying the vinyl monomer. In case of the graft polymerization, it is desirable that the addition amount of the vinyl monomer is 0.1 to 10% by weight, and further preferably about 1 to about 5% by weight. Further, in case of carrying out the main chain copolymerization, it is desirable that the addition amount of the vinyl monomer is 0.1 to 50% by weight, and further preferably 1 to 30% by weight.

Page (5) left column, line 10 to page (6), line 20 from the bottom line

---

[0029] <Example 1>

As the resin A, 100g of a polypropylene resin in which 1% by

weight of maleic acid (hereinafter, described as MAH) was graft-polymerized (hereinafter, PP-MAH) was used. A film having a thickness of  $15\mu\text{m}$  was prepared using the resin A, the film was frozen with liquid nitrogen, and then it was pulverized by a pulverizer. The pulverized articles were immersed for a day and night in an aqueous 5mol/l zinc chloride solution while carrying out stirring and vibration treatment. After filtration and rinsing, a film having a thickness of  $15\mu\text{m}$  was prepared again, and the similar working as the treatment was carried out. Finally, a flat plate having a thickness of 0.5mm was prepared at a molding temperature of  $200^{\circ}\text{C}$  by a hot press. The light transmittance at ultraviolet region, the dispersion condition of an inorganic compound and transparency were evaluated using the plate, and compared with the single body of the resin A. The light transmittance was evaluated by a measurement device of light transmittance; the dispersion condition of an inorganic compound was evaluated by a scanning electron microscope, and the transparency were visually evaluated. Further, the content of the inorganic compound was measured using EPMA and ESCA.

[0030] <Example 2>

It is the same as in Example 1 except that the vinyl monomer having an ion-exchanging group in the resin A was a sulfonic acid group-modified styrene derivative (hereinafter, PP-VBSO<sub>3</sub>H).

[0031] <Example 3>

It is the same as in Example 1 except that the vinyl monomer having an ion-exchanging group in the resin A was a carboxyl group-modified styrene derivative (hereinafter, PP-VBCOOH).



[0032] <Example 4>

It is the same as in Example 1 except that the vinyl monomer having an ion-exchanging group in the resin A was a hydroxy group-modified styrene derivative (hereinafter, PP-VBOH).

[0033] <Example 5>

It is the same as in Example 1 except that a resin obtained by carrying out the main chain copolymerization of 25% by weight of VBSO3H with a polystyrene (PS) as the resin A.

[0034] <Example 6>

A resin obtained by carrying out the main chain copolymerization of 25% by weight of VBSO3H with an acrylonitrile-styrene (AS) was used as the resin A. The resin was immersed in an aqueous 5mol/l calcium chloride solution. After adequately rinsing the resin, it was immersed in an aqueous 0.5M ammonium carbonate solution. A flat plate having a thickness of 0.5mm was prepared at a molding temperature of 230°C by a hot press in like manner as in Example 1 using the resin obtained at this time. The evaluation of the sample is transparency, the dispersion condition of an inorganic compound and mechanical strength, and the mechanical strength was evaluated by tensile modulus, flexural modulus, and weight drop impact test.

[0043] <Comparative Example 1>

10G of zinc oxide powder having an average particle diameter of 100nm was melt-kneaded in 100g of the polypropylene resin A at 240°C by a batch type kneader. The evaluation contents are the same as Example 1.

---

[0044] <Comparative Example 2>

It is similar as in Example 1 except that a resin (hereinafter,

PP-VB) obtained by carrying out the graft copolymerization of 2% by weight of vinyl benzene which does not introduce an ion-exchanging group was used as the resin A.

[0045] <Comparative Example 3>

2 parts by weight of the complex body of polymer/inorganic compound in Example 1 was added to PP (the resin B), and the mixture was melt-kneaded at 240°C by a batch type kneader.

[0046] <Comparative Example 4>

It is similar as in Example 7 except that PP-MAH having an MAH content of 1% by weight was used as the resin A, but 2.5 parts by weight of the complex body of polymer/inorganic compound which was obtained was added to PP (the resin B), and the mixture was further melt-kneaded at 240°C by a batch type kneader.

[0047]

[Table 1]

	Resin A	Monomer content 1	Resin B	addition amount 2	Compound C	Content 3	Dispersion diameter	Transparency 4	Functionality 5
Example 1	PP-MAH	1wt%	-	-	ZnO	0.70phr	<400nm	○	○
Example 2	PP-VBSO <sub>3</sub> H	1wt%	-	-	ZnO	0.22phr	<400nm	○	○
Example 3	PP-VBCO <sub>2</sub> H	1wt%	-	-	ZnO	0.25phr	<400nm	○	○
Example 4	PP-VBOH	1wt%	-	-	ZnO	0.31phr	<400nm	○	○
Example 5	PS-VBSO <sub>3</sub> H	25wt%	-	-	ZnO	5.49phr	<400nm	○	○
Example 6	AS-VBSO <sub>3</sub> H	25wt%	-	-	CaCO <sub>3</sub>	6.75phr	<400nm	○	○
Example 7	PP-MAH	2wt%	-	-	CaCO <sub>3</sub>	1.40phr	<400nm	○	○
Example 8	EMAA	30wt%	EMA A	30phr	ZnO	3.91phr	<400nm	○	○
Example 9	LLDPE-MAH	2wt%	LDP E	30phr	ZnO	0.39phr	<400nm	○	○
Example 10	EMMA-AA	20wt%	EMM A	25phr	ZnO	2.26phr	<400nm	○	○
Example 11	EEA-AA	20wt%	EEA	30phr	ZnO	2.61phr	<400nm	○	○
Example 12	EVA-MAH	1.5wt%	EVA	20phr	ZnO	0.18phr	<400nm	○	○
Example 13	PMMA-AA	30wt%	PMM A	20phr	ZnO	2.36phr	<400nm	○	○
Example 14	EVOH-AA	30wt%	EVO H	10phr	ZnO	1.54phr	<400nm	○	○
Comparative Example 1	PP	-	-	-	ZnO	10phr	>5 μm	×	○
Comparative Example 2	PP-VB	-	-	-	-	-	-	-	-
Comparative Example 3	PP-MAH	1wt%	PP	2phr	ZnO	0.01phr	<400nm	○	△
Comparative Example 4	PP-MAH	1wt%	PP	2.5phr	CaCO <sub>3</sub>	0.02phr	<400nm	○	△

1) The content of a vinyl monomer contained in the resin A.

- 2) The amount of the resin A added in the resin B.
  - 3) The addition amount of an inorganic compound C when the total sum of the resin A and the resin B was set as 100 parts by weight.
  - 4) The result of transparency as compared with that of the resin A which was not modified.
  - 5) The result of the ultraviolet absorbability of ZnO as compared with that of the resin A.
- CaCO<sub>3</sub>→ The result of tensile modulus, flexural modulus, and weight drop impact test as compared with those of the resin A.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217511

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 101/02  
B 0 1 J 39/18  
C 0 8 J 3/20  
C 0 8 K 3/00

識別記号

C E S

F I

C 0 8 L 101/02  
B 0 1 J 39/18  
C 0 8 J 3/20  
C 0 8 K 3/00

C E S Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-23438  
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月4日

(71) 出願人 000003193  
凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号  
(72) 発明者 鈴木 昌由  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内  
(72) 発明者 関根 徳政  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内  
(72) 発明者 木村 克彦  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 高分子と無機化合物からなる複合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性、紫外線吸収能、高衝撃強度等の機能性を付与した高分子と無機化合物からなる複合体およびその製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体からなる樹脂に、イオン交換基を有するビニル単量体を付加させた高分子化合物Aに、粒子径が5乃至400nmの範囲を満たす無機化合物Bを分散させたことを特徴とする高分子と無機化合物からなる複合体である。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体からなる樹脂に、イオン交換基を有するビニル単量体を付加させた高分子化合物Aに、粒子径が5乃至400nmの範囲を満たす無機化合物Bを分散させたことを特徴とする高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項2】前記イオン交換基がスルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基の何れか1種以上から成ることを特徴とする請求項1に記載の高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項3】前記樹脂Aはイオン交換基を有するビニル単量体を0.1乃至50wt%含有していることを特徴とする請求項1乃至2記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項4】前記樹脂Aに付加するイオン交換基を有するビニル単量体が、脂肪族不飽和カルボン酸もしくはスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基を導入したスチレン誘導体であることを特徴とする請求項1乃至3記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項5】前記無機化合物Bが、酸化亜鉛、炭酸カルシウムの何れかであることを特徴とする請求項1乃至4記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項6】前記無機化合物Bの添加量が、少なくとも樹脂Aを含む樹脂100重量部に対して0.05乃至10重量部であることを特徴とする請求項1乃至5記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項7】ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体の何れか1種以上から構成される高分子化合物C100重量部に対し、請求項1記載の高分子と無機化合物からなる複合体を、50重量部以下で配合したことを特徴とする請求項1乃至6に記載の高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項8】前記樹脂Aおよび樹脂Cにおけるポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体は、炭素数C2～C8からなるオレフィン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコールの単一もしくは何れかの組み合わせで重合することにより得られることを特徴とする請求項1乃至4記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。請求項1乃至3記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体において、前記樹脂Aおよび樹脂Cにおけるポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体は、炭素数C2～C8からなるオレフィン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコールの単一もしくは何れかの組み合わせで重合することにより得られることを特徴とする請求項1乃至7記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。

【請求項9】前記樹脂Aに付加したイオン交換基に無機陽イオンを配位させ、該無機陽イオンを陰イオンを用いて析出させ、無機化合物Bを分散させることを特徴とする高分子と無機化合物からなる複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子化合物と無機化合物との複合体に係わり、更に詳しくは、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体からなる樹脂に、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基などのイオン交換性を有するビニル単量体を付加させた高分子化合物に無機化合物を粒子径5乃至400nmの範囲で分散させることにより、透明性、紫外線吸収能、高衝撃強度等の機能性を付与することを可能にする高分子と無機化合物からなる複合体およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、プラスチック成形品は、食品・飲料・トイレタリー用品・化粧品などの容器に代表される包装材料を初めとして、機械、電気、電子、光学、建材等分野で広く使用されている。

【0003】これらプラスチック成形品は、使用目的に応じて機能性を付与するために、有機系化合物、無機系化合物等様々な添加物を加えている。例えば、ガラス繊維、炭素繊維、シリカなどのフィラーに代表される強化材あるいは難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤などが挙げられる。

【0004】これらの添加物のうち、有機系の添加物は、加工時の耐熱性（熱安定性）、熱や光劣化に伴う着色、ブリードアウト等の問題点があるため、ある目的で添加物を加える場合、同等の効果を有する有機系と無機化合物があるのならば、後者を用いることが好ましい。また、無機化合物である炭酸カルシウム（CaCO<sub>3</sub>）は、補強材としてだけでなく難燃性、耐熱性を付与することが可能であり、紫外線吸収能に優れる酸化亜鉛（ZnO）は、抗菌・防かびなどの機能を有しているなど、プラスチック成形品に1種類の無機化合物を添加するだけで、複数の機能性を付与することも可能である。

【0005】このように、無機化合物を添加物として使用することにより、様々な機能を有するプラスチック成形品が登場している。しかしながら、無機化合物の表面張力はプラスチックのものよりも小さいため、本来は無機化合物とプラスチックの相互作用は低い。そのため、プラスチックを可塑化、混練時に無機化合物微粒子を添加すると、以下の問題が生じてくる。

【0006】まず、プラスチックを可塑化、混練時に無機化合物微粒子を添加すると、粒子間の相互作用で2次凝集が発生し、プラスチック中での無機化合物粒子の分散性が低下する。2次凝集が発生することにより、可塑化されたプラスチックの溶融粘度が急増し、成形性が悪

(3)

くなる。また、2次凝集した添加物はプラスチック中に不均一に分散されているため、成形品の機械的強度が低下し、補強効果がなくなる。そして、2次凝集した粒子が分散されていることは、無機化合物の添加の効果が出る添加量よりも多くの量を添加していることを意味し、結果としてコストがかかってしまう。また通常、無機化合物の粒子は数nmオーダーと可視光の波長以下であるため、プラスチック中に均一に分散されれば、その透明性に問題は生じないが、2次凝集が発生することにより、分散粒子径が数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ オーダーに拡大し、プラスチックの透明性を著しく低下させる。

【0007】無機化合物は、上述したように、プラスチックに様々な機能性を付与するという意味で重要な添加物である。しかしながら、本来、プラスチックとの相互作用が低い為、その微分散が困難であるのも確かである。そのため、このような無機化合物を微分散した、機能性かつ透明性を有する高分子と無機化合物からなる複合体が要望されているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点に着目してなされたものであり、更に詳しくは、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体からなる樹脂に、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基などのイオン交換性を有するビニル単量体を付加させた高分子化合物に無機化合物を粒子径5乃至400nmの範囲で分散させることにより、透明性、紫外線吸収能、高衝撃強度等の機能性を付与した高分子と無機化合物からなる複合体およびその製造法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を下記の手段によって解決できる。すなわち請求項1に記載の発明は、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体からなる樹脂に、イオン交換基を有するビニル単量体を付加させた高分子化合物Aに、粒子径が5乃至400nmの範囲を満たす無機化合物Bを分散させたことを特徴とする高分子と無機化合物からなる複合体である。

【0010】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の高分子と無機化合物からなる複合体において、前記イオン交換基がスルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基の何れか1種以上から成ることを特徴とする。

【0011】請求項3に記載の発明は、請求項1乃至2記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体において、前記樹脂Aはイオン交換基を有するビニル単量体を0.1乃至50wt%含有していることを特徴とする。

【0012】請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体にお

いて、前記樹脂Aに付加するイオン交換基を有するビニル単量体が、脂肪族不飽和カルボン酸もしくはスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基を導入したスチレン誘導体であることを特徴とする。

【0013】請求項5に記載の発明は、請求項1乃至4記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体において、前記無機化合物Bが、酸化亜鉛、炭酸カルシウムの何れかであることを特徴とする。

【0014】請求項6に記載の発明は、請求項1乃至5記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体において、前記無機化合物Bの添加量が、少なくとも樹脂Aを含む樹脂100重量部に対して0.05乃至10重量部であることを特徴とする。

【0015】請求項7に記載の発明は、請求項1乃至6に記載の高分子と無機化合物からなる複合体において、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体の何れか1種以上から構成される高分子化合物C100重量部に対し、請求項1記載の高分子と無機化合物からなる複合体を、50重量部以下で配合したことを特徴とする。

【0016】請求項8に記載の発明は、請求項1乃至7記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体において、前記樹脂Aおよび樹脂Cにおけるポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体は、炭素数C2～C8からなるオレフィン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコールの単一もしくは何れかの組み合わせで重合することにより得られることを特徴とする請求項1乃至4記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体。請求項1乃至3記載の何れかの高分子と無機化合物からなる複合体において、前記樹脂Aおよび樹脂Cにおけるポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂あるいはこれらの共重合体は、炭素数C2～C8からなるオレフィン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコールの単一もしくは何れかの組み合わせで重合することにより得られることを特徴とする。

【0017】請求項9に記載の発明は、前記樹脂Aに付加したイオン交換基に無機陽イオンを配位させ、該無機陽イオンを陰イオンを用いて析出させ、無機化合物Bを分散させることを特徴とする高分子と無機化合物からなる複合体の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下で、本発明の一実施例の形態について詳細に説明する。本発明の高分子と無機化合物からなる複合体は、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、あるいはこれらの共重合体からなる高分子に、イオン交換性を有するビニル単量体を付加させた樹脂Aのイオン交換基に陽イオンを配位させ、その後、陰イオンを

(4)

用いて無機化合物Bを析出させることにより、樹脂A中に分散粒子径5～400nmの範囲を満たす無機化合物Bが分散していることを特徴とする。

【0019】本発明のポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、あるいはこれらの共重合体からなる高分子化合物としては、プラスチック成形品として使用可能なあらゆる種類の樹脂を使用することが可能であり、ポリエチレン樹脂、ポリエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタアクリル酸共重合体、メタアクリル酸メチル樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

【0020】本発明のスルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基などのイオン交換性基を有するビニル単量体としては、これらのイオン交換性基が、何らかの形で、ビニル単量体に付加していれば種類は問わないが、アクリル酸、メタアクリル酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族不飽和カルボン酸やスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基を付加したスチレン誘導体などが好ましい。イオン交換性はスルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基の順で交換反応が起きやすい為、スルホン酸基が特に好ましいが、特に限定されるものではない。

【0021】イオン交換性基を有するビニル単量体を、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、あるいはこれらの共重合体からなる高分子化合物に付加する手段は、これらの高分子にイオン交換性を有するビニル単量体をグラフト重合、末端付加重合、主鎖共重合させるなどの手法を用いて共重合化させる方法がある。グラフト重合を行う場合には、必要に応じてアソビス系、有機過酸化物系、無機過酸化物系の触媒を添加することもできる。その触媒添加量は、ビニル単量体の付加量や付加条件や触媒種によって様々であるが、高分子化合物100重量部にたいし0.01乃至5.00重量部添加す。また、エチレン-アクリル酸共重合体のように、すでに樹脂中にイオン交換性基を含んでいる高分子化合物は、そのアクリル酸の含有量を考慮して、必要に応じてイオン交換性を有するビニル単量体をさらに付加することもできる。

【0022】高分子化合物に付加するイオン交換性基を有するビニル単量体の重量分率は、特に限定されるものではなく、用途によって適宜選択すれば良い。ビニル単量体の添加量は、そのビニル単量体を修飾させる方法によって異なる。グラフト重合の場合には、ビニル単量体添加量を0.1乃至10wt%、さらに好ましくは1乃至5wt%程度が望ましい。また、主鎖共重合させる場合には、ビニル単量体添加量を0.1乃至50wt%、

さらに好ましくは1乃至30wt%含まれているのが望ましい。

【0023】次に、本発明の製造方法の一実施例の形態について詳細に説明する。まず、樹脂Aに無機イオンを配位させるには、細かく粉碎した樹脂Aを無機イオンを含む溶液中に浸漬することにより行われる。この時の無機イオンはどのような種類でも構わず、目的とする機能性に応じて選択することが可能であり、亜鉛イオンやカルシウムイオン、鉄イオン、銅イオンなどがその例として挙げられる。これらの溶液は、各無機イオンの塩を溶液にできるものであれば特に種類は問わず、塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、水酸化物塩、硫酸塩、ギ酸塩、など様々である。また、溶媒の選択は、水、アルコールなど選択が可能であり、必要に応じては、塩の溶解度を考慮してアセトンなどの有機溶媒を用いてもかまわない。

【0024】樹脂Aを溶液中に浸漬させてイオン交換させる場合には、粉碎した樹脂Aの粒子表面しかイオン交換を行わない場合がある。このことを考慮して、樹脂A中に含まれるイオン交換基の含有量が多いもの、つまりイオン交換性を有するビニル単量体を主鎖共重合の形で修飾しているものを用いた方が好ましい。また、樹脂Aの種類に応じて、その樹脂Aと親和性がある溶媒を用いて無機イオンを含む溶液を作成したり、超音波振動処理や攪拌処理などを施すことも可能である。また、粉碎する樹脂Aの粒度を極力小さくさせることも、溶液との接触面積を大きくする意味で有効な手段である。樹脂Aを粉碎させる場合、必要に応じて液体窒素やドライアイスを用いて凍結させてから粉碎しても構わない。無機イオンを含む溶液は、イオン交換性基が十分に無機イオンで飽和できるほどのイオン濃度に調整されていた方が好ましい。

【0025】無機イオンを配位した樹脂Aから、無機化合物を析出させる場合には、目的とする無機化合物を析出することが可能な陰イオンを含む溶液を用いて、樹脂Aを浸漬させる。この時も上述した方法と同様な作業を行う必要がある。析出させる無機化合物がアルカリ溶液の場合は、多くの場合水酸化物を形成するが、低温で分解し、酸化物を形成させるものが可能なものであれば、必要に応じて加熱処理を施し、酸化物を析出させることも可能である。

【0026】上述した無機化合物Bは、イオン交換基に配位した無機イオンを析出させることにより得られるため、その無機化合物の大きさは数nmオーダーである。nmオーダーで分散した無機化合物Bを含有する樹脂Aは、上述したような工程を経て作成されるため、時間と労力がかかる。それゆえ、その樹脂Aをベース樹脂として用いるよりは、マスターバッチとして、樹脂Cに添加した方が、作業性や加工性やコストの点でも好ましい。この時、樹脂Cに添加する樹脂Aの添加量は50重量部



(5)

以下であることが好ましい。

【0027】樹脂Aと樹脂Cよりなる高分子化合物100重量部に対して、この無機化合物Bが0.05乃至100重量部の範囲で含まれている。0.05重量部以下では、無機化合物により機能性を付与する効果が低く、100重量部以上では、上述したように、樹脂Aに多量のビニル単量体を付加する必要がある、加工性が低下する。

【0028】以下に本発明の実施例を示すが、これらの実施例に限られるものではない。

【0029】＜実施例1＞樹脂Aとしてマレイン酸（以下、MAHと記す）を1wt%グラフト重合させたポリプロピレン樹脂（以下、PP-MAH）100gを用いた。この樹脂Aを用いて厚さ15 $\mu$ mのフィルムを作成し、そのフィルムを液体窒素で凍結させた後、粉碎器により粉碎した。この微粉砕物を5mol/lの塩化亜鉛水溶液中に、攪拌・振動処理を行いながら一昼夜浸漬した。この溶液をろ過・洗浄後、さらに0.5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液中に、攪拌・振動処理を行いながら一昼夜浸漬した。ろ過・洗浄後、改めて厚さ15 $\mu$ mのフィルムを作成し、この処理と同様の作業を行った。最終的に、熱プレスにより厚さ0.5mmの平台プレートを、成形温度200℃で作成した。そのプレートを用いて、紫外線領域の光線透過度、無機化合物の分散状態、透明性を評価し、樹脂A単体と比較した。光線透過度は光線透過度測定器で、無機化合物の分散状態は走査型電子顕微鏡で、透明性は目視で評価した。また、無機化合物の含有量はEPMAおよびESCAを用いて測定した。

【0030】＜実施例2＞樹脂Aにおけるイオン交換性を有するビニル単量体をスルホン酸基修飾スチレン誘導体（以下、PP-VBSO<sub>3</sub>H）にした以外は実施例1と同じである。

【0031】＜実施例3＞樹脂Aにおけるイオン交換性を有するビニル単量体をカルボキシル基修飾スチレン誘導体（以下、PP-VBCOOH）にした以外は実施例1と同じである。

【0032】＜実施例4＞樹脂Aにおけるイオン交換性を有するビニル単量体を水酸基修飾スチレン誘導体（以下、PP-VBOH）にした以外は実施例1と同じである。

【0033】＜実施例5＞樹脂Aとしてポリスチレン（PS）にVBSO<sub>3</sub>Hを25wt%主鎖共重合させた樹脂を用いた以外は実施例1と同じである。

【0034】＜実施例6＞樹脂Aとしてアクリロニトリル-スチレン共重合体（AS）にVBSO<sub>3</sub>Hを25wt%主鎖共重合させた樹脂を用いた。この樹脂を5mol/l塩化カルシウム溶液に浸漬した。この樹脂を十分洗浄した後、0.5M炭酸アンモニウム溶液に浸漬させた。この時得られた樹脂を、実施例1同様に、熱プレスにより厚さ0.5mmの平台プレートを成形温度230

℃で作成した。このサンプルの評価としては、透明性、無機化合物の分散性、機械的強度であり、機械的強度は、引張弾性率、曲げ弾性率、落錐衝撃試験により評価した。

【0035】＜実施例7＞樹脂AとしてPP-MAHを使用した以外は実施例6と同様である。

【0036】＜実施例8＞樹脂Aとしてアクリル酸含有量が30wt%のエチレン-アクリル酸共重合体（EMAA）を用いた以外は、実施例1と同様である。ただし、得られた高分子/無機化合物複合体を、EMAA（樹脂B）中に30重量部添加し、バッチ式混練機により200℃で熔融混練を行った。

【0037】＜実施例9＞樹脂Aとしてエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（以下、LLDPE C:8）にMAH2wt%をグラフト化させた樹脂を用いた以外は、実施例1と同等である。また、得られた高分子/無機化合物複合体を、低密度ポリエチレン樹脂（LDPE 樹脂B）に30重量部添加し、バッチ式混練機により240℃で熔融混練を行った。

【0038】＜実施例10＞樹脂Aとしてメタクリル酸メチル含有量が10wt%のエチレン-メタクリル酸メチル樹脂（以下、EMMA）にアクリル酸を20wt%主鎖共重合化させた樹脂を用いた以外は、実施例1と同等である。また、得られた高分子/無機化合物複合体を、EMMA（樹脂B）に30重量部添加し、バッチ式混練機により240℃で熔融混練を行った。

【0039】＜実施例11＞樹脂Aとしてアクリル酸エチル含有量が15wt%のエチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）にアクリル酸を20wt%を主鎖共重合させた樹脂を用いた以外は実施例1と同様である。また、得られた高分子/無機化合物複合体を、EEA（樹脂B）に30重量部添加し、バッチ式混練機により200℃で熔融混練を行った。

【0040】＜実施例12＞樹脂Aとして酢酸ビニル含有量が15wt%のエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）に、アクリル酸を1.5wt%グラフト重合した樹脂を用いた以外は、実施例1と同様である。ただし、得られた高分子/無機化合物複合体を、EVA（樹脂B）中に20重量部添加し、バッチ式混練機により200℃で熔融混練を行った。

【0041】＜実施例13＞樹脂Aとしてポリメタクリル酸メチル樹脂（以下、PMMA）にアクリル酸を25wt%主鎖共重合化させた樹脂を用いた以外は、実施例1と同等である。また、得られた高分子/無機化合物複合体を、PMMA（樹脂B）に20重量部添加し、バッチ式混練機により240℃で熔融混練を行った。

【0042】＜実施例14＞樹脂Aとしてビニルアルコール含有量が15wt%のエチレン-ビニルアルコール共重合体に（EVOH）、アクリル酸を30wt%主鎖共重合させた樹脂を用いた以外は、実施例1と同様であ

(6)

る。ただし、得られた高分子／無機化合物複合体を、EVOH（樹脂B）中に10重量部添加し、バッチ式混練機により260℃で熔融混練を行った。

【0043】＜比較例1＞ポリプロピレン樹脂A100g中に平均粒径100nmの酸化亜鉛粉末10gをバッチ式の混練機で240℃で熔融混練を行った。評価内容は実施例1と同じである。

【0044】＜比較例2＞樹脂Aとしてイオン交換基を導入していないビニルベンゼン（以下PP-VB）を2wt%グラフト共重合させたものを用いた以外は実施例1と同等である。

【0045】＜比較例3＞実施例1の高分子／無機化合物複合体を、PP（樹脂B）に2重量部添加し、バッチ式の混練機で240℃で熔融混練を行った。

【0046】＜比較例4＞樹脂AとしてMAH含有量を1wt%のPP-MAHを用いた以外は実施例7と同様であるが、得られた高分子／無機化合物複合体をPP（樹脂B）に2.5重量部添加し、さらにバッチ式の混練機で240℃で熔融混練を行った。

【0047】

【表1】

	樹脂A	単量体含有量 <sup>1)</sup>	樹脂B	添加量 <sup>2)</sup>	化合物C	含有量 <sup>3)</sup>	分散径	透明性 <sup>4)</sup>	機能性 <sup>5)</sup>
実施例1	PP-MAH	1wt%	-	-	ZnO	0.70phr	<400nm	○	○
実施例2	PP-VBSO3H	1wt%	-	-	ZnO	0.22phr	<400nm	○	○
実施例3	PP-VBCOOH	1wt%	-	-	ZnO	0.25phr	<400nm	○	○
実施例4	PP-VBOH	1wt%	-	-	ZnO	0.31phr	<400nm	○	○
実施例5	PS-VBSO3H	25wt%	-	-	ZnO	5.49phr	<400nm	○	○
実施例6	AS-VBSO3H	25wt%	-	-	CaCO3	6.75phr	<400nm	○	○
実施例7	PP-MAH	2wt%	-	-	CaCO3	1.40phr	<400nm	○	○
実施例8	EMAA	30wt%	EMAA	30phr	ZnO	3.91phr	<400nm	○	○
実施例9	LLDPE-MAH	2wt%	LDPE	30phr	ZnO	0.39phr	<400nm	○	○
実施例10	EMMA-AA	20wt%	EMMA	25phr	ZnO	2.26phr	<400nm	○	○
実施例11	EEA-AA	20wt%	EEA	30phr	ZnO	2.61phr	<400nm	○	○
実施例12	EVA-MAH	1.5wt%	EVA	20phr	ZnO	0.18phr	<400nm	○	○
実施例13	PMMA-AA	25wt%	PMMA	20phr	ZnO	2.36phr	<400nm	○	○
実施例14	EVOH-AA	30wt%	EVOH	10phr	ZnO	1.54phr	<400nm	○	○
比較例1	PP	-	-	-	ZnO	10phr	>5μm	×	○
比較例2	PP-VB	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	PP-MAH	1wt%	PP	2phr	ZnO	0.01phr	<400nm	○	△
比較例4	PP-MAH	1wt%	PP	2.5phr	CaCO3	0.02phr	<400nm	○	△

1): 樹脂A中に含まれるビニル単量体の含有量

2): 樹脂Bに添加する樹脂Aの量

3): 樹脂Aと樹脂Bを合わせた全体を100重量部としたときの、無機化合物Cの添加量

4): 透明性を未修飾の樹脂Aと比較したときの結果

5): ZnO—の紫外線吸収性を樹脂A単体と比較した結果

CaCO3—引張弾性率、曲げ弾性率、落錐衝撃試験結果を樹脂A単体と比較した結果

【0048】これらの結果より以下のことが言える。今回機能性を評価したうち、酸化亜鉛を用いた場合は、樹脂Aと比較して紫外線吸収能に優れることから、透明性を維持しながらも機能性を有していることがわかる。また、炭酸カルシウムを加えた場合も、樹脂A単体と比較し、透明性を維持しながらも、引張・曲げ弾性率、落錐衝撃試験結果が15%から40%向上した。一方、比較例1の場合、酸化亜鉛粉末を直接樹脂に練り込むと、粒子の2次凝集が発生し、樹脂A単体と比較して機能性は優れるが透明性が著しく劣る結果となる。比較例2の場合は、イオン交換性基を用いていないため、高分子中に無機化合物が析出せず、ただの樹脂Aと樹脂Bのブレンド物になってしまう。比較例3および4の場合は、分散レベルも400nm以下で透明性に優れるものの、無機化合物の添加量が少なすぎるが為、紫外線吸収能および機械的物性が樹脂A単体とほぼ同等であり、機能性を発揮していないことがわかる。

【0049】

【発明の効果】このことから、ポリオレフィン樹脂、ポ

リビニル樹脂、あるいはこれらの共重合体からなる高分子化合物を、イオン交換性を有するスルホン酸基、カルボキシル基、フェノール系水酸基などのビニル単量体を付加した樹脂Aに、無機陽イオンを配位させ、その無機陽イオンを陰イオンを用いて析出させ、また必要に応じてその析出物を加熱処理を施し、樹脂A中に無機化合物Bを、その分散粒子径を5乃至400nmの範囲で分散した高分子化合物と無機化合物からなる複合体が生成されることがわかる。本発明の高分子化合物と無機化合物からなる複合体、通常の汎用樹脂のみならず、接着性樹脂、バリア性樹脂等の機能樹脂としても使用できるため、種々の分野の用途に展開できる。また、樹脂A中に無機化合物Bを、その分散粒子径を5乃至400nmの範囲で分散しているために、可視光の散乱を防ぎ、透明性の低下を伴わないことから、透明性、紫外線吸収能等に優れた、且つ耐衝撃性等の種々の機能性を付与した高分子と無機化合物からなる複合体およびその製造法を提供することができる。